



- (51) Classification internationale des brevets :
B29B 17/00 (2006.01) B29B 17/04 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/000487
- (22) Date de dépôt international :
2 juillet 2010 (02.07.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
09/03311 6 juillet 2009 (06.07.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
MERCURHONE [FR/FR]; 13, cours d'Herbouville,
F-69004 Lyon (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : YI Beom-Jun
[FR/FR]; 20A, rue Guyot, F-69300 Caluire et Cuire (FR).
- (74) Représentant commun : YI Beom-Jun; 20A, rue Guyot,
F-69300 Caluire et Cuire (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclarations en vertu de la règle 4.17 :
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : POWDERED METASTABLE POLYMER MATERIAL

(54) Titre : MATÉRIAU POLYMÉRIQUE MÉTASTABLE EN POUDRE

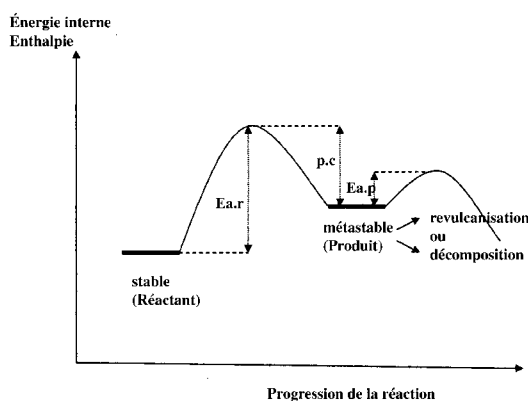


Fig. 1

Énergie interne	Internal energy
Enthalpie	Enthalpy
(Produit)	(Product)
revulcanisation ou décomposition	revulcanization or decomposition
p.c	heat loss
Progression de la réaction	Progress of the reaction
métastable	metastable
réactant	reactant

(57) Abstract : The novel group of polymers is presented under the name of Powdered Metastable Polymer Materials (PMPM). The PMPM is in a chemically stable state at an ambient temperature of 25°C for a relatively long time, but is in a thermodynamically unstable state, and may change to either a stable state (in this case, revulcanization), or an unstable state (in this case, decomposition). According to the prior art, these PMPMs are, under various conditions, malleable, processible, compoundable and revulcanizable, and thus make it possible to form new vulcanized or coagulated products, with or without moulds, with or without other polymers or elastomers, vulcanizing agents, compatibilizers, various additives, etc. even if they are incompatible or immiscible to begin with. The PMPM is manufactured by the process known as metactivation which applies, to already vulcanized polymer granulates, a multidirectional microcracking by individual rotary compression and a disintegration by micro auto-explosion, thus obtaining a metastable state by virtue of a reduction in the activation enthalpy necessary for triggering a spontaneous reaction. The classification of rubbers as granulates or powders, manufactured from vulcanized rubbers is arranged in a table that classifies the typologies according to the scientific characteristics that make it possible to demonstrate the specificities of the PMPM. The properties of this group, which are fundamentally novel, open the

way to the complete reuse of already vulcanized polymers such as used tyres.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2011/004079 A2

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

Le nouveau groupe de polymères est présenté sous l'appellation de « Matériaux Polymériques Métastables en Poudre » (MPMP). Le MPMP est dans un état chimiquement stable à température ambiante de 25°C pour une durée relativement longue, mais dans un état thermodynamiquement instable, et peut évoluer vers soit un état stable (dans ce cas, la re-vulcanisation), soit un état instable (dans ce cas, la décomposition). D'après l'art technique, ces MPMP sont, sous diverses conditions, malléables, processables, compoundables et re-vulcanisables, et ainsi permettent de former de nouveaux produits vulcanisés ou coagulés, avec ou sans moules, avec ou sans autres polymères ou élastomères, vulcanisants, compatibilisants, additifs divers... même s'ils sont incompatibles ou immiscibles à l'origine. Le MPMP est fabriqué par le procédé, nommé « métactivation », qui applique aux granulats polymériques déjà vulcanisés un micro craquage tout azimut par compression rotative individuelle et une désagrégation par micro auto-explosion, obtenant ainsi un état métastable grâce à une diminution de l'enthalpie d'activation nécessaire pour déclencher une réaction spontanée. Le classement des caoutchoucs en granulats ou poudres, fabriqués à partir de caoutchoucs vulcanisés est arrangé dans un tableau classant les typologies d'après les caractéristiques scientifiques permettant de mettre en évidence les spécificités du MPMP. Les propriétés de ce groupe, fondamentalement nouvelles, ouvrent un chemin vers la ré-utilisation totale de polymères déjà vulcanisés comme les pneus usagés.

Matériau Polymérique Métastable en Poudre

L'invention concerne des élastomères ou polymères, vulcanisés à l'origine, transformés en poudre, qui ont des propriétés fondamentalement différentes des élastomères ou polymères vulcanisés d'origine.

Ces matériaux polymériques particuliers en poudre, nommé par l'auteur

5 « Matériau Polymérique Métastable en Poudre » (MPMP), résultent d'un traitement mécanique en série, la métactivation, dont le principe est basé sur la compression rotative individuelle et la micro auto-explosion à basse température. La machine et le procédé font l'objet d'un autre brevet en cours intitulé « Métactivateur », n° : EP10356017 à l'INPI, France.

10 Le MPMP est produit à partir de granulats d'élastomère ou polymères déjà vulcanisés grâce à un traitement mécanique par la machine dite « métactivateur », ou éventuellement dans des conditions physiquement diverses, par des broyeurs à meules, broyeurs à billes, crackeuses, pulvérisateurs, micronisateurs, extrudeuses, disk mills, high shear mills, high energy ball mills, planetary ball mills, etc... dont le
15 but principal est la réduction de taille des matériaux.

Les polymères vulcanisés utilisés pour obtenir ces MPMP sont notamment :

- des élastomères vulcanisés : caoutchoucs vulcanisés de NR, IR, BR, SBR, IIR, NBR, CR, EPDM, EPM, CSM, Silicone, Fluoré, etc... et des granulats de gomme de pneus usagés,

20 - des élastomères thermoplastiques vulcanisés : matériaux ou mélanges

d'élastomères et thermoplastiques, comme Santoprene,

- des thermoplastiques vulcanisés, comme XLPE,

- des plastiques thermodurcis : polyuréthane, époxy ...

- des mélanges de thermoplastiques et d'élastomères vulcanisés : pièces

25 co-extrudées ou co-injectées de polypropylène et EPDM, par exemple.

Selon le principe scientifique courant des manuels de chimie depuis que Goodyear a inventé la vulcanisation par le soufre, les caoutchoucs ou polymères vulcanisés ne sont pas re-compoundables, ni re-vulcanisables. Ils ne sont donc pas re-cyclables comme un matériau vierge.

Contrairement à cette idée générale depuis 1839, l'auteur a constaté que le MPMP, même s'il est issu de polymères ou élastomères vulcanisés à l'origine, possède des propriétés physico-chimiques et énergétiques différentes des caoutchoucs vulcanisés, et que son comportement, lors de son utilisation, ressemble plutôt aux 5 polymères ou élastomères vierges ou mélanges crus non vulcanisés : il montre des aptitudes d'auto-adhésion, de cohésion, d'adhésion avec d'autres polymères, de décomposition à court terme, etc... en somme, de re-vulcanisation, étrangères aux polymères vulcanisés d'origine. Ces facultés du MPMP, fondamentalement nouvelles, ouvrent un chemin vers la re-utilisation totale de caoutchoucs déjà vulcanisés.

10 Les figures annexes illustrent l'invention :

- La figure 1 présente le nouveau concept de métastabilité d'un caoutchouc métastable, nommé le Produit, obtenu à partir d'un caoutchouc vulcanisé, nommé le Réactant. Les données scientifiques dans ce brevet viennent en majeure partie de l'analyse des granulats de pneus usagés.

15 La légende de la fig. 1 est la suivante : la métastabilité du système en caoutchouc. Le Produit, du caoutchouc métastable, est fabriqué à partir d'un caoutchouc stable (Réactant). L'état métastable évolue soit vers une re-vulcanisation (à nouveau stable), soit une décomposition (instable)

- $E_{a,r}$: Enthalpie d'activation du Réactant obtenue par une opération mécanique

20 - $p.c$: perte de chaleur

- $E_{a,p}$: Enthalpie d'activation du Produit

{ Le Produit métastable, pour l'auteur, ne signifie pas " le produit transitoire " ou " le produit intermédiaire " existant durant l'état transitoire comme employé dans " la théorie de la collision ", mais, le produit quasi-stable obtenu après l'état transitoire }

25 - La figure 2 représente une photo en MEB (Microscope Electronique de Balayage) du Produit, MPMP, avec des grains fins 1 ou ronds 2 à l'échelle de 20 micron mètres.

- La figure 3 représente un exemple de spectroscopie FT-IR de fréquence 650 - 1600 d'un Réactant 1 et d'un Produit 2

30 - La figure 4 représente une photo du résultat d'autohésion d'un MPMP.

- Le tableau 1 résume le classement des granulats/poudres fabriqués à partir des caoutchoucs vulcanisés

Le nouveau concept de métastabilité d'un système de polymères ou élastomères est défini comme suit : selon la fig. 1, un élastomère vulcanisé, Réactant, est considéré comme stable car sa structure de caoutchouc vulcanisé est littérairement figée et peut ne pas bouger dans la nature pour longtemps, 25 ans voire 50 ans.

5 Quand ce Réactant de granulats de gomme de 3mm de pneus usagés par exemple, est traité par le procédé ou la machine, nommé par l'auteur métactivation ou métactivateur, de l'énergie mécanique est appliquée au sein des granulats, le Réactant, ce qui agit sur l'état structurel et énergétique du Réactant.

10 Suite à ces traitements consécutifs, ces matériaux introduits dans la machine sont transformés en particules fines ou en poudre en moyenne plus petites que les granulats traités. Ces particules fines de la taille du millimètre au micron mètre, séparées ou légèrement attachées au granulat ou à la masse d'origine, présentent une surface particulière avec des grains plus ou moins ronds tels les grains de l'intérieur du fruit d'une grenade, comme présentés dans la fig. 2.

15 Pendant le traitement de métactivation, deux phénomènes physiques se produisent au sein du Réactant, granulat de caoutchouc vulcanisé, comme expliqués dans l'autre brevet en cours EP10356017 :

- d'abord le micro craquage mécanique tout azimuth de la masse par compression rotative individualisée sur le granulat,

20 - puis la désagrégation de la masse par micro auto-explosion, qui génèrent d'une part, la transformation de granulats en particules ou poudre en moyenne plus petites que la taille d'origine, d'autre part, la modification physique, chimique et énergétique de la masse polymérique du Réactant.

25 Ainsi, l'état extérieur et intérieur du Réactant est transformé par la métactivation ou la machine nommé métactivateur. Les résultats des analyses et des mesures scientifiques sur ce nouveau matériau modifié, Produit, fabriqué à partir de granulats de pneus usagés notamment, sont étudiés dans le cadre d'un doctorat français comme suit :

* Forme des particules : le phénomène de désagrégation par la micro auto-
30 explosion se constate sur la photo de MEB au niveau de la surface des particules. Selon la fig. 2, la surface de la nouvelle particule est formée de micro grains plus ou moins ronds comme des grappes de raisin. Cette morphologie montre que la surface

n'a pas été coupée par une sorte de couteau ou détachée par un étirement ou déchirée par un cisaillement, mais résulte plutôt d'un état librement explosé de l'intérieur de la masse par une force expansible ou libératrice qui engendre la forme la plus naturelle, c'est à dire une forme plus ou moins sphérique à une surface minimum, telle une goutte d'eau. Ainsi, ces micro grains plus ou moins sphériques, irrégulièrement répartis sur toute la surface de la particule prouvent que les composants ou les micro structures formés par la vulcanisation de la masse d'origine, sont désagrégés ou auto-explosés par une décompression ou une expansion brutale, sans ajout de substances étrangères. Cette forme particulière du Produit témoigne de l'abaissement de la tension superficielle facilitant ainsi l'adhésion de la particule.

* Taille : le Réactant est désagrégé en plus petites particules donc la taille du Produit est en moyenne diminuée par rapport aux granulats des élastomères ou polymères d'origine. Par exemple, les granulats de 3 mm du Réactant deviennent des particules d'environ < 1mm après un seul passage dans la machine, le métactivateur.

En conséquence, la surface totale réactive est aussi augmentée chez le Produit, MPMP.

* Masse volumique (= densité) : mesurée par la méthode d'entassement, les densités sont de 0,494 g/cm³ pour le Réactant et de 0,454 g/cm³ pour le Produit, donc la masse volumique du Produit est en moyenne diminuée par rapport aux granulats des élastomères ou polymères d'origine. Ce résultat montre la tendance au gonflement du Produit par rapport au Réactant.

* Surface massique BET par Krypton : les valeurs absolues sont très basses, environ 0,01 cm²/g pour le Réactant et 0,07 - 0,08 cm²/g pour le Produit de taille inférieure à 0,8 mm. Donc, la surface massique est en moyenne augmentée par rapport aux granulats des élastomères ou polymères d'origine. Même si la surface du Produit est 8 fois (0,08 divisé par 0,01) plus élevée que celle du Réactant, ces valeurs absolues, moins de 0,1 cm²/g, ne sont pas suffisamment significatives pour expliquer fondamentalement la raison du nouveau comportement du Produit. L'augmentation microscopique, 0,07 cm²/g (0,08 moins 0,01), témoigne d'une petite augmentation de la surface réactive et peut entraîner un léger renforcement de l'effet d'adhésion ou de mouillage au niveau de la surface du Produit.

* Taux d'expansion : le taux d'expansion du Produit par rapport au Réactant varie de 1,01 - 1,40 suivant les types d'élastomères ou polymères vulcanisés.

Ce taux est exprimé par le rapport entre le volume massique du matériau d'entrée et celui de sortie de la machine. Par exemple, pour le cas où le volume massique (cm^3/g) mesuré par un pycnomètre, des granulats de pneus usagés de 3 mm (matériau d'entrée de la machine) est $848 \text{ cm}^3/\text{kg}$, et celui de la poudre de pneus usagés produite par la machine (matériau de sortie) est $956 \text{ cm}^3/\text{kg}$, le taux de micro auto-explosion ou d'expansion du matériau calculé est 1,127 (956 divisés par 848 donnent un rapport de 1,127). Le volume massique du Produit est donc en moyenne augmenté par rapport aux granulats des élastomères ou polymères d'origine.

Ce résultat montre clairement, avec les résultats de mesure de la surface massique BET et de la masse volumique, que l'état de la structure intérieure du MPMP est d'une morphologie gonflée, relaxée ou expansée, mais sans trou à l'intérieur de la masse, comme constaté sur la fig. 2 (échelle de 20 micro mètres). Cet état gonflé ou relaxé, nommé par l'auteur comme la « structure expansée » est aussi indirectement constaté sur certains résultats de FT-IR qui montrent les vibrations en stretching des liaisons moléculaires de $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, etc... aux fréquences d'IR 2850 - 3000.

{ Pour décrire la nature de cette structure particulière, l'auteur emploie le terme de « structure expansée ». Dans ce genre de structure expansée, aussi constatée en nanotechnologie, en physique, chimie et mécanique quantiques sous les termes de " volume expansion ", " bond stretching "..., certaines liaisons sont cassées, certaines déformées, d'autres relâchées ou étendues, certaines reformées... par rapport à la structure d'origine. En somme, les liaisons moléculaires et atomiques, même au niveau orbitale, sont devenues plus longues, plus fragiles ou plus faciles à briser par rapport à celles du Réactant, ce qui se résulte de la diminution de l'énergie de dissociation des liaisons (De).

Concernant le cas des caoutchoucs vulcanisés, au cours de l'opération de la décompression ou l'expansion brutale ou de micro auto-explosion du procédé du brevet en cours n° : EP10356017, les liaisons du noir de carbone au sein de la gomme du Produit sont forcément étirées, les squelettes carbonées (= backbone) cassés, déformés ou relaxés, les polysulfides sont également cassés, détachés ou reformés... Ainsi, une structure expansée ou relaxée a été obtenue. }

* Chaleur spécifique C_p : la chaleur spécifique du Produit est en moyenne augmentée par rapport au Réactant, de granulats des élastomères ou polymères d'origine. Par exemple, la C_p ($\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$) du Produit de pneus usagés est beaucoup plus élevée que celle du Réactant. Les C_p du Réactant sont de $1,5 \text{ J/g}$ à 30°C et $1,8 \text{ J/g}$ à 160°C , alors que celles du Produit sont respectivement de $1,79 \text{ J/g}$ et

2,04 J/g. Ces valeurs sont révélatrices d'un changement de phase structurelle du matériau, ainsi elles témoignent de l'évolution de l'entropie, en J/°C.g, du système. Cette augmentation de Cp chez le Produit est considérée comme une conséquence de la structure expansée par rapport au Réactant.

5 * Réaction exothermique : une différence fondamentale entre le Produit et le Réactant de pneus usagés est constatée d'après les mesures de DSC/MDSC à Argon car le Produit montre une réaction endothermique jusqu'à environ 80°C, mais ensuite, une réaction exothermique jusqu'à environ 210 °C suivant les caoutchoucs vulcanisés de pneu. Le Réactant enregistre, lui, une réaction endothermique
10 globalement sur toute la plage de température jusqu'à 300°C.

Ces résultats signifient que, dans la nature à une température ambiante de 25°C, le Produit reste endothermique, donc sans réaction spontanée comme le Réactant. Mais, contrairement au Réactant, chez le Produit, une réaction exothermique, donc la re-formation des liaisons moléculaires et donc une réaction
15 spontanée, donc une réticulation, s'est produite à partir d'environ 80°C jusqu'à environ 210°C avec une amplitude exothermique importante (pour un échantillon de Produit de pneus usagés, l'enthalpie de fusion à 81,7 °C est estimée à 10,7 J/g). Cette re-formation des liaisons vient de la recombinaison des soufres, S8, S6, S3, etc. — dissociés à 80°C et des autres molécules.

20 Ce phénomène de re-formation des liaisons moléculaires ne se produit pas uniquement sur la surface du Produit mais aussi à l'intérieur de la masse ou particule car sous la pression, la réaction oxydante s'accroît, ce qui montre une bonne diffusion d'oxygène dans la masse du Produit.

Ainsi, le MPMP montre une réaction spontanée, donc l'autohésion et la cohésion
25 des particules, autour de la température de vulcanisation originelle, par exemple, près de 80 - 140 - 210°C pour des granulats de pneus usagés.

* Spectroscopie FT-IR : selon la fig. 3, le taux d'absorption d'IR du Produit provenant de pneus usagés est clairement différent de celui du Réactant entre les
fréquence d'IR de 650 à 4000. Par exemple, près des fréquences d'IR 700, 880, 920,
30 970, 1060, 1000 - 1250, 1372, 1447, 1539 et 2915, le taux du Produit est 2 à 5 fois plus élevé que celui du Réactant, granulats de pneus usagés. Ce changement du mode de vibration à IR signifie une modification structurelle au niveau des liaisons

moléculaires complexes du Réactant. Plus précisément, ceci montre que l'état de liaisons moléculaires du Produit est fortement modifié au niveau des liaisons de soufre, S-O, C-S, S-S, etc..., du squelette carboné (=backbone) de polymères -CH, -CH₂, -CH₃, C-O, etc... et des accélérateurs et antioxydants utilisés lors de la vulcanisation
5 d'origine, N-H, N-O, etc...

Ces modifications de liaisons moléculaires signifient un changement des énergies cinétique (KE) et potentielle (PE) au sein de ce nouveau Produit, MPMP d'après la réflexion sur la physique ou chimie quantiques.

* Taux de dévulcanisation : mesuré par la technique Swelling de la fraction gel
10 selon la méthode Soxhlet et l'équation Flory-Rehner par exemple, le taux est supérieur à 20% mais très variable, entre 10 et 90 %, suivant les conditions de traitement et les types du Réactant. Plus le taux élevé, plus les ponts sulfuriques du Réactant sont considérés comme cassés, il y a donc moins de ponts sulfuriques restant dans le Produit. Ce taux indique, à partir de 20% au minimum, un état de
15 dévulcanisation partielle du Produit par rapport au Réactant, polymère ou élastomère vulcanisé. Les mesures FT-IR, mettant en évidence une forte modification des liaisons de polysulfides, C-S, S-S, S-O, etc... montrent indirectement la dévulcanisation partielle du Produit

*{ La dévulcanisation signifie la rupture des ponts sulfuriques ou d'autres liaisons chimiques de
20 vulcanisation. Due à la variété des matériaux vulcanisés, des pourcentages de charge, etc..., ce taux est nécessairement très variable. Les chercheurs ont déjà prouvé que la rupture des ponts de soufre est 33 fois plus favorisée par rapport à la cassure du squelette carbone lors de l'application de forces d'étirement, de cisaillement ou d'expansion }*

* Taux de dépolymérisation (ou, dégradation) : mesuré en fraction gel par la
25 méthode Soxhlet par exemple, il varie de 3 à 30% suivant les conditions de traitement et les types du Produit. Ceci montre l'état de dégradation partielle du Produit par rapport au Réactant, polymère ou élastomère vulcanisé à l'origine, au vu également des résultats des courbes FT-IR qui montrent une forte modification des liaisons du squelette carboné des polymères, -C-C-C, -CH, -CH₂, -CH₃, -C-O, etc...

30 *{ La dépolymérisation est la scission du squelette carboné }*

* Vitesse de décomposition : l'auteur a constaté que l'aspect et la texture au toucher du Produit changent très lentement, voire imperceptiblement sous certaines

conditions de chaleur, lumière, etc... par une dissociation des substances ou décomposition. Pour constater ce phénomène à court terme, le MPMP de pneus usagés par exemple est mélangé avec 10 % - 20% du poids d'huiles aromatiques et chauffé à 100°C - 150°C momentanément pendant environ 10 minutes puis laissé dans la nature pendant deux semaines. Le résultat d'analyse Sol/Gel de ce mélange montre une nette augmentation de la partie soluble, donc le rôle décomposant et d'accélérateur de ce peptiseur au niveau de la séparation du noir de carbone et des matières polymériques, NR, SBR, BR... du Produit. Contrairement au Réactant qui ne se décompose pas dans la nature sous l'effet de l'oxygène, de la chaleur, d'UV, etc... durant 25 voire 50 ans, le MPMP se décompose lentement à court terme durant quelques semaines à plusieurs mois dans la nature sous certaines conditions. Ce phénomène de décomposition à court terme est aussi indirectement constaté par la présence des substances oxydées, C-O, S-O, H-O, N-O, etc... au sein du Produit d'après l'analyse FT-IR.

15 Au vu de ces mesures scientifiques, les caractéristiques spécifiques qui différencient le produit, MPMP de pneus usagés par exemple, du Réactant, granulat de pneus usagés, sont les suivantes :

- Le Produit a une surface particulière avec des grains plus ou moins ronds ce qui signifie que le Produit a moins de tension superficielle et plus de surface réactive que le Réactant
- Le Produit a une structure expansée dont les liaisons relaxées du noir de carbone au sein de la gomme du Produit sont plus faciles à briser que chez le Réactant
- L'état des liaisons moléculaires du Produit est fortement modifié donc des changements radicaux des phases structurelles et de l'état énergétique ont bien eu lieu chez le Produit par rapport au Réactant
- La dévulcanisation et la dépolymérisation au sein du Réactant ont bien eu lieu, mais dans des proportions différentes
- Dans la nature, à 25°C, le Produit reste non altéré à relativement long terme, voire des années, mais à partir d'environ 80°C, des re-formations de liaisons moléculaires se produisent.

Tous ces phénomènes consécutifs de transformations de la taille et la forme, et la modification de l'état physico-chimique et énergétiques du Réactant, procurent de nouvelles propriétés au Produit quant à son utilisation par rapport au Réactant.

Effectivement, de nouvelles propriétés permettant une utilisation différente
5 par rapport au Réactant sont constatées d'après les phénomènes suivants :

* Auto-adhésion (= autohésion) : le MPMP de pneus usagés par exemple est chauffé à environ 100°C - 150°C pendant une dizaine de minutes ou momentanément, puis refroidi à température ambiante. Au bout d'une semaine, voire plusieurs semaines, ces particules ou poudres sont collées pour former une masse coagulée et élastique
10 comme présentée dans la fig. 4. Ceci est un phénomène connu sous le terme de « autohésion » ou « auto-adhésion » des polymères vierges, qui signifie l'inter-diffusion des matrices de polymères uniquement par augmentation de température. Le résultat de DSC montre que, par la réaction exothermique à partir d'environ 80°C, le Produit re-forme des liaisons moléculaires, par une réaction spontanée, non
15 seulement sur la surface mais aussi à l'intérieur d'une particule. Cet état auto-adhéré reste inchangé durant longtemps, voire plusieurs années.

* Décomposition : le MPMP se décompose à court terme sous l'effet de la chaleur, de l'oxygène, d'UV... dans la nature durant plusieurs semaines voire plusieurs mois, et le produit se dissocie globalement en deux parties, le liquide
20 polymérique et le noir de carbone.

*{ Les phénomènes de l'autohésion et la décomposition à court terme ont été découverts par accident au cours d'essais menés dans une usine caoutchoutière en 2006. Après avoir obtenu des MPMP de pneus usagés, les essais ont été dirigés vers la transformation de ces poudres en masse ou morceaux coagulés, afin de pouvoir les mouler par un moule normal en caoutchouc pour fabriquer des articles, le
25 moule du type Plunger n'étant pas rentable d'un point de vue industriel. Mais, ces MPMP, après le traitement dans un mélangeur Banbury, sortaient malheureusement toujours en poudre et non coagulés. Les produits de ces essais étaient donc abandonnés dans un coin de l'usine comme des déchets. Laissés ainsi plusieurs semaines, un ouvrier voulant les jeter dans une benne de collecteur de déchets, les a trouvés collés en masse, et même certains en vraies bales de caoutchouc. C'est ainsi que l'auteur a
30 compris que l'autohésion du MPMP des pneus usagés était une réaction très lente qui n'est visible à l'œil nu qu'au bout d'une semaine ou plus. En revanche, le MPMP de certains caoutchoucs souples, comme les élastiques d'IR synthétique, s'auto-adhère très vite au bout de quelques heures.*

Au cours des essais de mélange, certains échantillons de pneus usagés ont été abandonnés pendant 3 - 4 mois après avoir été mélangés et momentanément chauffés avec des huiles aromatiques. Même quelques semaines après le traitement, l'apparence à l'oeil nu de ces poudres n'avait pas changé comme qu'il ne s'était rien passé. Mais, au bout de quelques mois quand ces mélanges sont observés à
5 *nouveau par hasard, l'auteur a constaté l'évidence de la séparation du liquide polymérique et le noir du carbone, même au toucher }*

* Cohésion : le MPMP fait à 100% de pneus usagés par exemple, sans ajout d'additifs, est compacté et compressé sous une pression de 50 kg/cm² dans un moule du type Plunger, à 180° - 210°C. Au bout de 10 - 20 minutes, ces particules ou poudres
10 sont à nouveau collées comme un vrai article caoutchouteux, avec une contrainte à la rupture d'environ 5 MPa et plus. Avec des additifs divers, vulcanisants, plastifiants, compatibilisants..., le MPMP de pneus usagés se transforme dans un mélangeur - Banbury, sans compactage ou compression, en une masse collée ou coagulée, qui peut ensuite être moulée par le moule standard des caoutchoutiers.

15 Le MPMP provenant d'EPDM vulcanisé se coagule de la même manière au bout de 6 minutes.

* Adhésion avec d'autres sortes de polymères

- Adhésion avec d'autres élastomères : le produit se coagule avec d'autres caoutchoucs en principe non miscibles ou compatibles à l'origine. Par exemple,
20 avec la même méthode utilisée que pour la cohésion, le MPMP de pneus usagés est mélangé et moulé avec le MPMP d'EPDM vulcanisé. L'opération donne une vraie pièce caoutchouteuse, tout à fait comme dans le cas d'une cohésion.

- Adhésion avec des thermoplastiques : le mélange du MPMP provenant de pneus usagés, d'EPDM vulcanisé, d'NR vulcanisé, d'IR vulcanisé etc... et de
25 granulés de polypropylène, polyéthylène, polyamide, ABS, etc... est injecté, avec ou sans additifs, dans la presse à injection, l'opération donnant des pièces de tous les types de contrainte, d'élongation, etc... Les compoundeurs plastiques font le prémélange du MPMP avec des thermoplastiques, polyéthylène, polypropylène... pour fabriquer des granules du type TPE/TPV.

30 Or, ces quatre phénomènes, autohésion, décomposition à court terme, cohésion et adhésion, près de la plage de température de vulcanisation originelle, 80 - 140 - 210°C suivant les sortes du Produit, sont des phénomènes impossibles à obtenir avec des

polymères ou élastomères vulcanisés, dont la structure est considérée comme figée donc stable à très long terme, 25 ans voire 50 ans. En revanche, ces 4 propriétés d'utilisation sont plutôt des propriétés propres aux élastomères ou mélanges vierges, dont le Produit n'est cependant pas issu.

5 Donc ces faits scientifiques signifient que :

- le MPMP n'est ni un caoutchouc vulcanisé, ni un caoutchouc/mélange vierge, mais en partie caoutchouc vulcanisé et en partie caoutchouc/mélange vierge.

- ce MPMP vient de caoutchoucs vulcanisés alors qu'il se comporte comme des caoutchoucs ou mélanges vierges d'un point de vue par exemple, de son autohésion.

10 - ce MPMP, avec ses propres caractéristiques possède un potentiel d'évolution ou de changement spontané, contrairement aux polymères ou élastomères vulcanisés dont la structure est figée pour longtemps.

- ce MPMP est dans un état chimiquement stable à température ambiante de 25°C, pour une durée relativement longue, mais dans un état thermodynamiquement

15 instable qui peut évoluer, quand certains facteurs extérieurs interviennent, vers soit un état stable (dans ce cas, la re-vulcanisation), soit un état instable (dans ce cas, la décomposition) comme présenté sur la fig. 1.

Ce constat inattendu d'un point de vue industriel est un événement d'une importance majeure dans l'histoire des polymères car il suggère l'existence d'un
20 autre état polymérique situé entre l'état vierge/instable et l'état vulcanisé/stable chez les polymères, c'est à dire un état quasi-stable ou dit «métastable».

Ainsi, ces Produits provenant de déchets de caoutchouc vulcanisé d'NR, d'IR, d'EPDM, de pneus usagés, de polyuréthane, XLPE... sont définis par l'auteur comme des **Matériaux Polymériques Métastables en Poudre (MPMP)**. Cette appellation, avec
25 sa définition propre à ce nouveau genre de caoutchouc est utilisée pour la première fois dans l'histoire des polymères ou élastomères.

Il faut aussi noter que ces MPMP ont leurs propres modes de réaction qui sont différents des modes de vulcanisation des élastomères ou mélanges vierges.

- Par exemple, l'ajout de soufre comme additif augmente sa dureté sans
30 améliorer sa contrainte à la rupture (MPa).

- l'ajout d'huiles aromatiques ou d'autres peptiseurs accélère à court terme la dissociation ou la décomposition des substances du Produit.

La recherche des raisons scientifiques de cette transformation fondamentale des propriétés du Réactant en Produit, MPMP, est un sujet de recherche depuis ces 5 dernières années. Comme le grand principe scientifique de base est " toutes les réactions chimiques sont dues à la ré-organisation de l'état d'énergie", la

5 piste de recherche la plus privilégiée est naturellement une réflexion en terme d'ENERGIE du système.

{ Avant de réfléchir sur les caractéristiques thermodynamiques du MPMP, il faut bien tenir compte de la nature structurelle d'un granulats de caoutchouc vulcanisé : un granulats est un ensemble, un macro état (= macro state) de composants/de micro structures/micro états de liaisons chimiques,

10 *en mécanique statistique. Donc, les mesures physico-chimiques ou énergétiques obtenues concernent le comportement de la totalité de ces micro structures et non pas un état partiel ou spécifique. Il est nécessaire d'interpréter ces résultats de mesures physico-chimiques comme un indicateur global sur la somme de ces micro structures et non pas sur un état composé de mono- ou polysulfides par exemple ou d'une partie de squelette carboné de caoutchouc. De plus, il ne faut pas oublier que, dans*

15 *la nature, ce système, MPMP, est un macro état ouvert sous pression constante, mais à température variable }*

* Enthalpie : enthalpie H signifie l'ensemble de l'énergie interne U et PV ($H = U + PV = KE + PE + PV$) dont l'énergie interne U est constituée de l'énergie cinétique (KE) au niveau des liaisons moléculaire et atomique et de l'énergie potentielle (PE).

20 Vu le mode de vibration très divers d'après le résultat de FT-IR, l'énergie cinétique du MPMP est estimée augmentée, et l'énergie potentielle aussi au vu de la Cp et le taux d'expansion du MPMP. Donc, l'enthalpie du système, MPMP, est considérée plus élevée que le Réactant, comme présentée dans la fig. 1.

{ La réalité de l'évolution des KE et PE du Produit, un macro état constitué de micro

25 *composants ou micro structures moléculaires/atomiques, est un sujet complexe considérant le niveau actuel de connaissance scientifique qui relève du domaine de la physique, la chimie ou la mécanique quantiques. Donc, le Produit est LOGIQUEMENT considéré comme ayant une enthalpie (KE+PE) ou énergie interne augmentée par rapport au Réactant. L'auteur espère que la recherche sur ce sujet continuera à collecter plus de renseignements sur le mécanisme de ces polymères métastables en poudre }*

30 - Entropie : au sens traditionnel, l'entropie $S = m \cdot Cp/T$ ($J/^\circ C \cdot g$ ou $J/^\circ K \cdot mol$) du système, MPMP, est augmentée par rapport au Réactant, comme le montrent les valeurs de la Cp,

{ L'auteur utilise le terme d'entropie dans un sens thermodynamique classique, $S = Q/T = (U + W)/T$ ou $S = m \cdot Cp/T$ à $30^\circ C$ et $160^\circ C$, excluant de son domaine d'application la mécanique

statistique ou l'entropie d'information : $S = K \sum \log P$. L'auteur a eu la même réflexion théorique sur la notion d'entropie, en 1978 au moment de sa thèse de doctorat, en essayant de l'appliquer à un écosystème aquatique dans le but de définir "l'état de désordre", " stabilité " ou " instabilité " d'un système écologique. Cependant, après une longue réflexion, l'auteur décide de limiter l'emploi de ce

5 terme d'entropie uniquement au sens thermodynamique traditionnel car le système en question, une particule de caoutchouc vulcanisé ou un écosystème aquatique, est un ensemble, un macro état (= macro state), des micro états très hétérogènes liés par des atomes de C, H, S, etc., ou des vivants extrêmement autonomes, auquel la notion d'entropie en mécanique statistique ou d'entropie d'information ne peut pas être appliquée pour le moment. En effet, en mécanique statistique, ou

10 entropie d'information, chaque micro état est présumé accessible au même niveau. Or, le système MPMP ne satisfait pas à cette condition préalable, sauf à ce qu'un moyen scientifique, ou statistique ou quantique soit inventé à l'avenir }

* Enthalpie (ou, énergie) libre de Gibb : l'énergie libre G n'est pas une énergie réelle, qui se conserve ou se transforme ou se remplace, même si elle a la même

15 dimension que l'énergie, J/g ou J/mol. L'énergie libre G, définie par $G = H - TS$, n'est qu'un chiffre calculé, non pas mesuré par un appareil à partir de valeurs physiquement réelles. Elle, combinée à des données exothermique, exergonique, de l'équilibre (= équilibre), etc..., est un concept utile pour visualiser ou comprendre notamment la direction et la force de la réaction spontanée.

20 { D'après la notion de l'énergie libre G, la réaction chimique progresse vers la direction dans laquelle d'abord l'état énergétique du système bouge, ainsi l'énergie du système peut se ré-organiser car une réaction chimique est une conséquence de la re-distribution ou la re-dispersion de l'énergie d'un système. Or, pour que l'état énergétique bouge dans un système, à une température variable, l'entropie du système, TS doit être plus élevée que l'enthalpie H (KE+PE). La différence conceptuelle,

25 $H - TS$, est appelée théoriquement l'énergie libre de Gibb. Tant que cette différence ne sera pas négative, la réaction spontanée du système ne se produira pas. La valeur positive ou négative de G indique quelle est la valeur la plus élevée entre H et TS }

L'évolution sous pression constante, mais à température variable, de l'énergie libre G du système, pour le cas du MPMP est complètement différente de celle du

30 système d'origine, le Réactant :

- Jusqu'à environ 80°C, le MPMP de pneus usagés montre une réaction endothermique, donc pas de re-formation des liaisons moléculaires, ni de réaction spontanée. Dans cette situation, ΔG est présumée toujours positive, donc $\Delta H > T\Delta S$
- Entre environ 80°C - 210°C, le MPMP montre une réaction exothermique, donc

la re-formation des liaisons moléculaires, la réticulation et la réaction spontanée se produisent effectivement. Dans ce cas, ΔG est présumée négative, donc, $\Delta H < T\Delta S$. Par exemple, $\Delta G = G$ à 140 °C - G à 50°C est aussi présumée négative.

- Au dessus d'environ 210°C appliqués au MPMP, cela revient à une réaction
5 endothermique, donc pas de re-formation des liaisons moléculaires ni de réaction spontanée. Dans cette situation ΔG est présumée positive, donc $\Delta H > T\Delta S$, tandis que le Réactant de pneus usagés montre une réaction endothermique, presque durant toute la plage de température 25 - 80 - 210°C, jusqu'à environ 300°C, donc ni re-formation de liaisons moléculaire, ni réaction spontanée ne se sont produites, ce
10 qui signifie que la structure du Réactant ne bouge effectivement pas.

* Enthalpie d'activation (E_a) : la définition d' E_a (parfois, appelé aussi la barrière d'activation) est la quantité minimale de l'énergie ou l'enthalpie nécessaire pour déclencher une réaction. Au niveau de la réaction chimique, moins la E_a est élevée, plus la réaction est rapide.

15 *{ Dans le cas du MPMP, l'auteur préfère le terme plus précis "d'enthalpie d'activation", employé en " Théorie de l'état transitoire" que le terme " d'énergie d'activation" employé en " Théorie de la collision", car l'enthalpie signifie énergie interne U (= $KE+PE$), alors que l'énergie d'activation ne signifie souvent que PE }*

Deux résultats de mesure prouvent que la E_a du Produit est diminuée par
20 rapport au Réactant :

- Le délai de coagulation et de cohésion de plusieurs types de MPMP est devenu très court, 6, 10, 20 minutes au lieu de 60, 90 minutes ou plus pour des poudres très fines de caoutchoucs vulcanisés non traités par le procédé de métactivation, en combinant les facteurs de pression et de température suivant les
25 sortes de caoutchouc vulcanisé.

- La température de la réaction exothermique, la réaction spontanée et l'autohésion, du MPMP de pneus usagés, caoutchouc de pneus, etc... est beaucoup abaissée, jusqu'à 80°C par rapport au Réactant qui ne montre une réaction exothermique qu'au dessus d'environ 300°C au moment de sa décomposition en gaz.

30 Ces deux constats signifient que :

- le système MPMP réagit à une E_a moins élevée que celle du Réactant,
- ou, le MPMP a besoin de moins d'énergie d'activation pour déclencher une

réaction spontanée, car en somme, l'état global de l'énergie du MPMP est plus actif ou activé que le Réactant grâce au procédé et la machine de l'auteur. Pour cette raison, ce procédé est nommé par l'auteur la « métactivation », définie comme "activation de l'état énergétique par le mécanisme de métastabilisation pour que
5 l'enthalpie d'activation soit diminuée, ou la barrière d'activation abaissée " comme présenté dans la fig. 1.

En somme selon les constats d'un point de vue énergétique et thermodynamique, la conclusion générale est retenue comme suit :

En premier lieu, l'application de traitement mécanique de l'auteur, le micro
10 craquage tout azimuth par compression rotative individuelle et désagrégation par micro auto-explosion sur le Réactant engendrent une structure expansée avec une modification de surface.

En deuxième lieu, d'après les analyses de FT-IR, DSC, Cp... une transformation radicale des liaisons moléculaires est bien constatée, ce qui donne

15 - une énergie potentielle (PE) augmentée, et donc une énergie de dissociation des liaisons (l'énergie inversement liée à l'augmentation de PE) abaissée,

- une enthalpie libre G négative, qui permet une réaction spontanée, ce qui est à l'origine de la faculté d'autohésion et de cohésion, sur une plage de températures de vulcanisation originelle, d'environ de 80 - 140 - 210°C par exemple pour des granulats
20 de pneus usagés.

Ainsi, l'ensemble de la nouvelle structure du MPMP est transformé en un état dit « activé » car son enthalpie d'activation est effectivement diminuée par rapport aux élastomères vulcanisés d'origine.

Par conséquent, le MPMP, un macro état, est devenu capable de réagir aux
25 facteurs extérieurs, même à une température voisine de celle de la vulcanisation originelle, et sous certaines conditions de température et pression, le MPMP est malléable, re-processable, re-compoundable, re-vulcanisable avec des compatibilisants, contrairement aux caoutchoucs vulcanisés d'origine.

En somme, les 4 nouvelles propriétés constatées chez MPMP, autohésion,
30 décomposition à court terme, cohésion et adhésion, soit la re-vulcanisation sont la conséquence de la métactivation appliquée par le procédé de l'auteur.

Au niveau commercial, le MPMP est vendu en 2010 sous le nom de

« caoutchouc métastable » ou « caoutchouc métactivé » dont l'état quasi-stable se conserve pendant relativement longtemps, voire plusieurs années tant qu'il n'est pas soumis à des facteurs déclenchants.

Du point de vue commercial, le MPMP est distinct de plusieurs sortes de
5 caoutchoucs en granulats ou en poudres de caoutchoucs vulcanisés existants sur le marché mondial. Le classement, sûrement pour la première fois dans le monde, de ces caoutchoucs en granulats/poudres venant de caoutchoucs vulcanisés est clairement établi d'après les caractéristiques scientifiques du tableau 1 :

* Classe 1 : ce sont des particules/granulats/poudres qui sont fabriqués par
10 broyage simple sans trop de chaleur. Le premier inventeur qui a fabriqué ce genre de poudre/ granulat est Charles Goodyear en 1853 (British patent n° 2933). Ces particules, même très fines, 120 mesh, étant toujours à l'état vulcanisé, elles ne se recollent jamais à une température voisine de sa vulcanisation originelle. Donc on les colle avec des liants, polyuréthane, latex etc... pour fabriquer des pièces en masse. Ce
15 mode de ré-utilisation de ces poudres/granulats est toujours pratiqué dans le monde.

* Classe 3 : ce sont des caoutchoucs cuits et dévulcanisés à haute température jusqu'à 300°C avec ou sans haute pression, avec ou sans additifs dévulcanisants. Ils existent sous forme de bale un peu collant ou particules ou poudre, et sont utilisés comme des charges (= fillers), et non pas comme un
20 élastomère, étant donné que son élasticité d'élastomère n'est plus. Le premier inventeur à avoir fabriqué ce genre de caoutchoucs cuits est Charles Morey, US patent n° 12212 (1855). Ces caoutchoucs dévulcanisés, mais en même temps dépolymérisés ou dégradés, ont peu de valeur industrielle et commerciale étant donné leur prix de revient beaucoup trop élevé par rapport au prix des autres
25 charges utilisées dans l'industrie du caoutchouc.

* Classe 2 : il s'agit du nouveau genre de caoutchouc, dit métastable de l'invention, fabriquée par le procédé de métactivation. Ces poudres sont re-compoundables et re-vulcanisables, deux qualités qui permettent d'obtenir un véritable produit en caoutchouc. Selon les résultats des expériences industrielles,
30 le MPMP de meilleure qualité, provenant de pneus usagés ou de caoutchoucs vulcanisés, est fabriqué en réalisant le taux maximal de dévulcanisation et le taux minimal de dépolymérisation, par un métactivateur par exemple.

En conclusion, les matériaux polymériques en poudre, les MPMP, provenant de divers polymères ou élastomères vulcanisés, constituent, avec leurs propriétés et leurs modes d'emploi propres, un groupe de polymères nouveau, distinct du groupe des polymères vierges et des mélanges crus, et du groupe des polymères vulcanisés :

5 le groupe des MPMP possède, d'une part des propriétés extérieures élastiques avec la même composition chimique d'origine, similaires au groupe des polymères ou élastomères vulcanisés, d'autre part, des facultés d'autohésion, décomposition à court terme, cohésion, adhésion, en somme, de re-vulcanisation, similaires au groupe des polymères vierges ou des mélanges crus.

10 La découverte de ce nouveau groupe de polymères en état métastable à relativement long terme, entre les élastomères à l'état vierge/instable et les élastomères à l'état vulcanisé/stable, est un événement d'une importance majeure dans l'histoire de l'industrie des polymères car elle ouvre un chemin vers la ré-utilisation totale des déchets en caoutchoucs vulcanisés.

15 Ces MPMP dont l'art d'utilisation est en voie de développement depuis 2008, sont effectivement malléables, processables, compoundables et re-vulcanisables, et ainsi permettent de former de nouveaux produits vulcanisés ou coagulés, avec ou sans moules, avec ou sans autres polymères, élastomères, vulcanisants, compatibilisants, divers additifs même s'ils sont incompatibles ou immiscibles à
20 l'origine.

Des thermoplastiques, comme polypropylène, polyéthylène... moulés ou extrudés, sont également métastabilisables par les mêmes procédé et machine, métactivateur par exemple. Les thermoplastiques métastabilisés présentent plusieurs avantages dans leur utilisation, comme une meilleure homogénéisation des colorants.

REVENDEICATIONS

1. Matériau(x) polymérique(s) en poudre sont des élastomères ou polymères vulcanisés à l'origine, transformés en poudre, qui ont des propriétés fondamentalement différentes des élastomères ou polymères vulcanisés d'origine.

2. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 1, résultant d'un
5 traitement mécanique en série, la métactivation, dont le principe est basé sur la compression rotative individuelle et la micro auto-explosion à basse température.

3. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 2, est produit à partir de granulats d'élastomère ou polymères déjà vulcanisés, grâce à un traitement mécanique par la machine dite « métactivateur », ou éventuellement dans des
10 conditions physiquement diverses, par des broyeurs à meules, broyeurs à billes, crackeuses, pulvérisateurs, micronisateurs, extrudeuses, disk mills, high shear mills, high energy ball mills, planetary ball mills, etc... dont le but principal est la réduction de taille des matériaux.

4. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 3, dont les particules
15 fines de la taille du millimètre au micron mètre, séparées ou légèrement attachées au granulat ou à la masse d'origine, présentent une surface particulière avec des grains plus ou moins ronds tels les grains de l'intérieur du fruit d'une grenade.

5. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 4, dont la taille et la masse volumique sont en moyenne diminuées par rapport aux granulats des
20 élastomères ou polymères d'origine.

6. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 5, dont la surface massique, le volume massique et la chaleur spécifique (C_p) sont en moyenne augmentés par rapport aux granulats des élastomères ou polymères d'origine.

7. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 6, dont le taux
25 d'expansion varie de 1,01 à 1,40 suivant les types d'élastomères ou polymères vulcanisés.

8. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 7, dont le taux de dévulcanisation est supérieur à 20%.

9. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 8, dont le taux de
30 dépolymérisation varie de 3 à 30%.

10. Matériau polymérique en poudre, selon la revendication 9, qui montre une réaction spontanée, ce qui est à l'origine de la faculté d'autohésion et de cohésion, sur une plage de températures de vulcanisation originelle, d'environ de 140 - 210°C par exemple pour des granulats de pneus usagés.

5 11. Matériau polymérique en poudre, provenant de pneus usagés, selon la revendication 10, dont le taux d'absorption d'IR est clairement différent de celui du Réactant entre les fréquences d'IR de 650 à 4000. Par exemple, près des fréquences d'IR 700, 880, 920, 970, 1060, 1000 - 1250, 1372, 1447, 1539 et 2915, le taux du Produit est 2 à 5 fois plus élevé que celui du Réactant, granulats de pneus usagés.

10 12. Matériaux polymériques en poudre, selon la revendication 10, qui sont malléables, processables, compoundables et re-vulcanisables, et, ainsi permettent de former de nouveaux produits vulcanisés ou coagulés, avec ou sans moules, avec ou sans autres polymères, élastomères, vulcanisants, compatibilisants, divers additifs, même s'ils sont incompatibles ou immiscibles à l'origine.

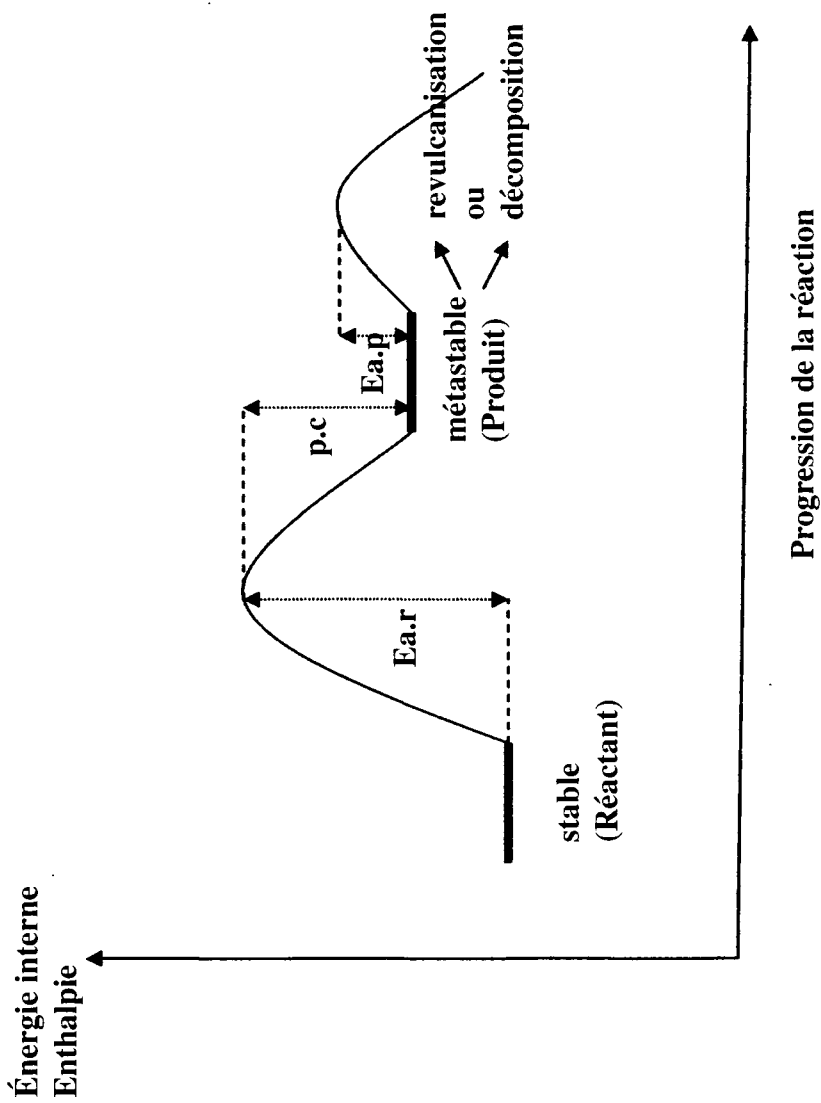


Fig. 1

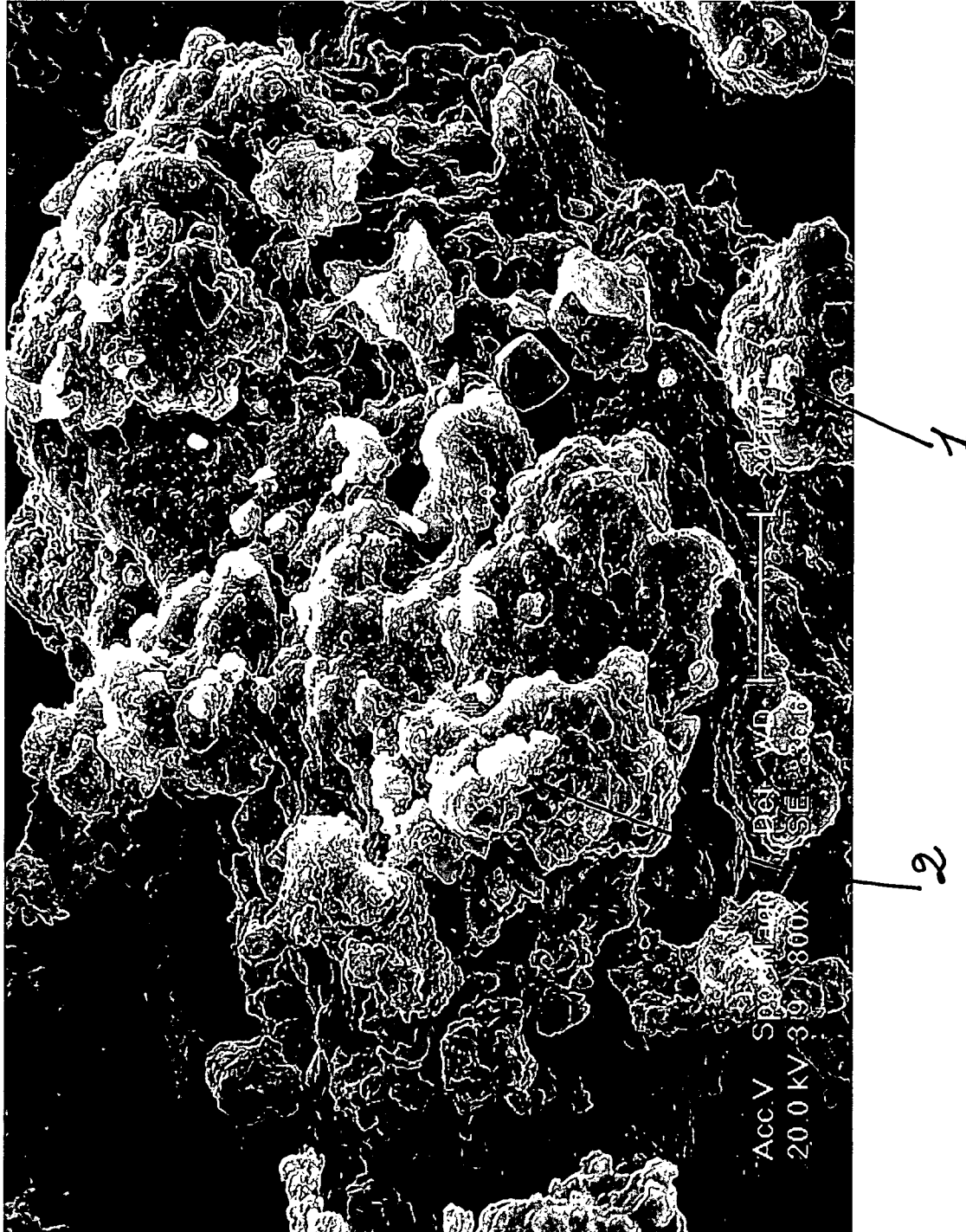


Fig. 2

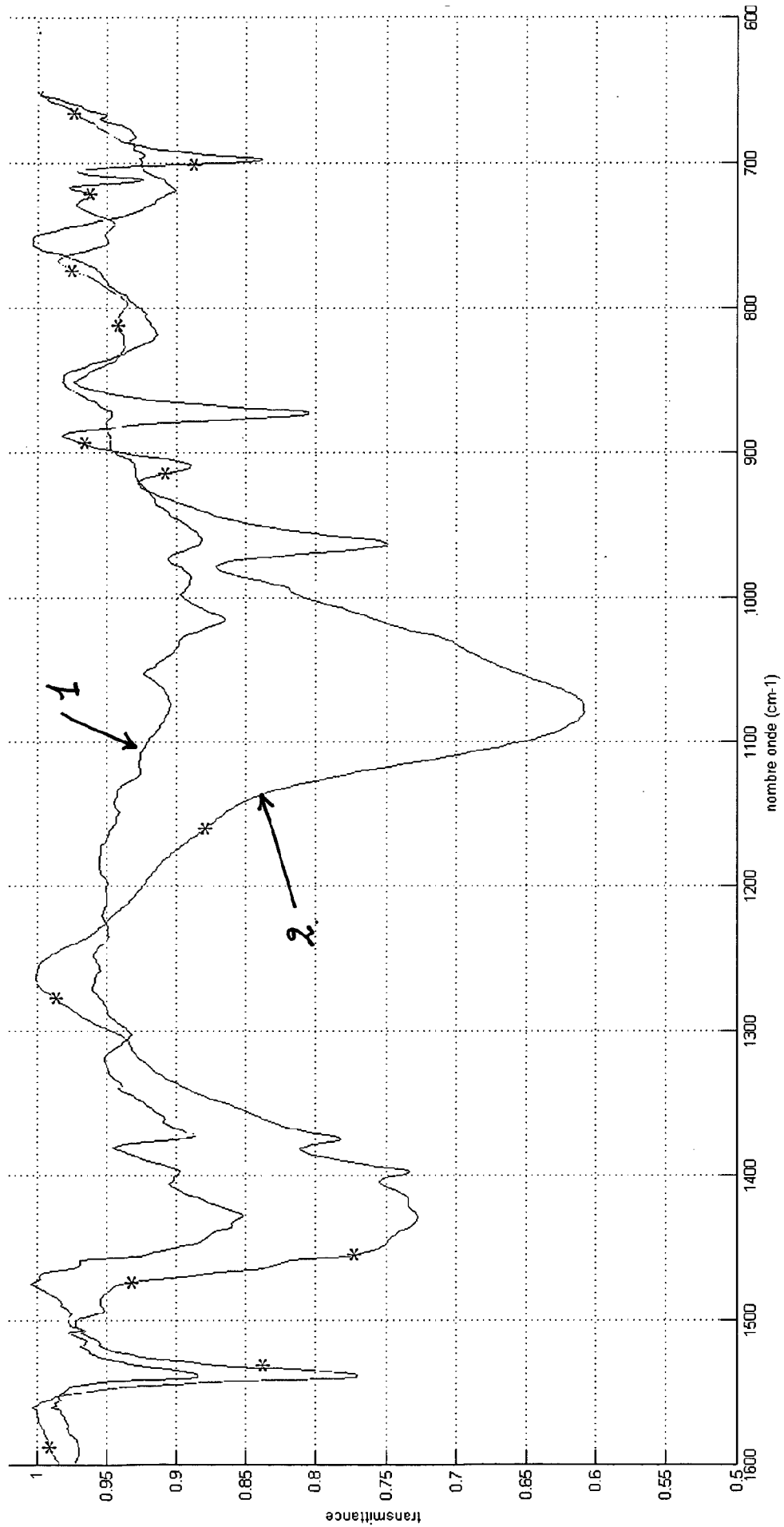


Fig. 3



Fig. 4

Critère Classe	Densité g/cm ³	Surface massique cm ² /g	Chaleur spécifique 30°/160°C	Volume massique cm ³ /g	Taux d'expansion	Taux de dévulcanisation	Taux de dépolymérisation	Réaction spontanée ΔG	Autohésion	Décomposition	Revulcanisation Utilisation
Classe 1 (broyage granulats/poudre)	variable 0.494 ?	variable 0.01 ?	variable 1.5/1.8 ?	variable 0.848 ?	?	bas-mini <20% ?	bas-mini <10% ?	non	non	non à court terme	non revulcanisable
Classe 2 (métactivation <0.4mm)	0.454 plus petite qu'à l'origine	0.08 plus élevée qu'à l'origine	1.8/2.1 plus élevée qu'à l'origine	0.956 plus élevé qu'à l'origine	1.01-1.40	haut-maxi >20%	bas-mini <30%	oui	oui	oui à court terme	revulcanisable et très bon élastomère
Classe 3 (haute temp. pression)	variable	variable 0.2-5.0 ?	?	?	?	très-haut maxi >50% ?	très-haut maxi >50% ?	?	?	?	charges dépolymérisées en poudre/bale

Tableau 1